

Whole English-language Translation of Japanese Patent  
Application Laid-open No. Sho 62-191488

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

APPARATUS FOR MANUFACTURING SINGLE CRYSTAL

2. SCOPE OF CLAIM FOR A PATENT

(1) An apparatus for manufacturing a single crystal, characterized in that:

a primary crucible is moved toward a low-temperature-gradient side in a heating furnace so as to single crystallize a melted material accommodated in said primary crucible;

a secondary crucible having a melted-material reservoir is positioned in said primary crucible; and

the melted material in said secondary crucible can be added to said primary crucible.

(2) An apparatus for manufacturing a single crystal as claimed in claim 1, wherein said secondary crucible includes an inner container having an overflow hole and a bottomless outer container.

### 3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

#### (A) Field of Industrial Application

The present invention relates to an apparatus for manufacturing a single crystal by the Bridgman technique, and particularly to an apparatus for manufacturing a single crystal, the apparatus being adapted for manufacturing a Mn-Zn (manganese-zinc) ferrite single crystal etc. used as a material for a magnetic head of a VCR, an electronic camera, and a floppy disc drive etc.

#### (B) Prior Art

This type of single crystal is generally manufactured by a method disclosed in "Engineering Materials", Vol. 32, No. 4, pp. 47-51, Paragraph "Applications and Characteristics of Ferrite Single Crystal", and p. 49, Paragraph "1. Bridgman Technique" in particular.

According to this Bridgman technique, a crucible charged with a sintered material is moved at a predetermined low speed in a furnace having a predetermined temperature distribution so as to grow a seed crystal in the crucible. However, it is difficult to uniformly manufacture a single crystal having a crystal orientation which requires that the furnace have a nonsmooth temperature distribution. As methods for supporting and moving the crucible in the furnace, there are a method for

inserting, into a furnace from below, a heat-resistant recrystallized alumina tube (a crucible receiving tool) so that a platinum or platinum-rhodium crucible is put and supported on the tube, and a method for attaching a platinum-rhodium suspension wire to the crucible so as to suspend the crucible in the furnace from above.

However, in respect of mass productivity and uniformity of a single crystal, the former method in which a material adding system is easily used is superior to the latter method.

A structure of a core portion of an apparatus for manufacturing a single crystal according to the former method will be described below with reference to Fig. 3.

In the figure, reference numeral (1) denotes an alumina core tube; reference numeral (2) denotes a platinum crucible moving vertically in the core tube; and reference numeral (3) denotes a crucible receiving tool. The crucible (2) is composed of a cylinder of which a lower portion narrows to a funnel. The crucible (2) further has, at a lower end, a bottomed seed pipe (7) for containing a seed crystal. The crucible receiving tool (3) is a cylindrical body made of recrystallized alumina. An inner diameter (8) of a head portion (3A) is smaller than an outer diameter (2) of the crucible (2). As shown in the figure,

a lower portion (2A) of the crucible is accommodated and held by the cylindrical body. A lower portion of this crucible receiving tool (3) is supported by a base (10). A driving mechanism (11) drives this base (10), thus moving vertically the crucible receiving tool (3) and the crucible (2) in the core tube (1).

According to the Bridgman technique, especially when an external air flow is not introduced into the core tube (1), it is desirable to use a large-capacity electric furnace since a temperature distribution of a crucible surface becomes smooth, and there is a small possibility that a crystal orientation of a grown single crystal changes. However, there is a disadvantage that when a Mn-Zn ferrite single crystal is grown, the partial pressure of oxygen is lowered, and it becomes difficult to stably manufacture the single crystal having a given composition ratio. In view of the above, in a conventional example, oxygen gas is introduced into the core tube (1) from below as shown by an arrow x so as to obtain a ferrite having a stable composition ratio.

A general description of a "Bridgman furnace" which has a basic structure of the above apparatus, and which is based upon a material adding system is provided in FERRITES: Proceeding of the International Conference,

September-October 1980, JAPAN, pp. 722-725,  
"Composition-Controlled Bridgman Growth of MnZn Ferrite  
Single Crystals".

Fig. 1 (p. 723) of this literature shows a schematic view of a furnace for manufacturing a single crystal according to the Bridgman technique which is a material adding system. This figure and its descriptions do not disclose any structure of an apparatus for adding a material to a primary crucible. However, inventors normally use an apparatus shown in Fig. 4 which is a longitudinal sectional view of a main part.

In this apparatus, a secondary crucible (20) is fixed to a lower end of a material pellet feeding cylinder (21). A pellet (22) charged into the secondary crucible is preliminarily melted, and thereafter, fed to the primary crucible (2). In this apparatus, the pellet (22) charged into the secondary crucible (20) is temporarily held on a pellet receiving frame (23) in the secondary crucible (20), and melted by heat of the furnace. The melted material is dropped into a melted material in the primary crucible (2) through a through hole (24) and a funnel-shaped guide cylinder (25) so as to keep the amount of an uncrystallized material substantially constant.

Such apparatus based on the material adding system

can prevent segregation of a single crystal (26), that is, nonuniformity of a crystal component or occurrence of a twin crystal caused by a partial temporal change in component which is due to a difference in specific gravity or evaporation amount of a composition such as ZnO, MnO, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

However, in the apparatus of Fig. 4, when the fed material pellet (22) is dropped into the secondary crucible (20), and collides with the receiving frame (23), a trace amount of the pellet receiving frame (23) is scraped away, and a platinum powder and the melted material are together mixed into the melted material in the primary crucible (2).

The platinum fine powder mixed into the single crystal (26) is dropped from a surface of a wafer or a surface of a mirror-finished block in the stage of cutting a crystal rod into wafers and mirror finishing the wafers, thus leaving a flaw on the wafer or the mirror-finished block. Otherwise, the platinum fine powder remains in a processed head gap portion, thus deteriorating performance of a magnetic head.

#### (C) Problems to Be Solved by the Invention

In view of the above, the present invention is directed to providing an apparatus for manufacturing a single-crystal ferrite which is free of contamination by

a crucible constituent material (platinum) and which ensures stable performance.

(D) Means for Solving the Problems

A primary crucible is moved toward a low-temperature-gradient side in a heating furnace so as to single crystallize a melted material accommodated in the primary crucible. A secondary crucible having a melted material reservoir is positioned in the primary crucible. The melted material in the secondary crucible can be added to the primary crucible.

(E) Effects

Since a material pellet which is dropped into the secondary crucible through a feeding cylinder is dropped on and absorbed into a melted material remaining in an inner container of the secondary crucible, the material pellet does not come into direct contact with the secondary crucible, and a platinum fine powder are not scraped away by shock. In addition, since the material fully melted in the secondary crucible is fed to the primary crucible from an overflow hole, when the melted material is dropped on an uncrystallized material in the primary crucible, no large ripple is caused, and the melted material is absorbed smoothly, thus making it possible to grow a pure single crystal which has no segregation, and which is free of

contamination by platinum etc.

(F) Embodiment

Referring to Fig. 1 showing a longitudinal sectional view of a main part of an apparatus of the present invention, one embodiment will be described below. This figure only shows a longitudinal sectional view of a main part of an apparatus for growing a single crystal positioned in a core tube ((1) of Fig. 3), more specifically, a primary crucible (40) supported by a crucible receiving tool (30), a secondary crucible (50) fixed in the primary crucible in a suspended state, and a feeding cylinder (60) for feeding a material pellet and/or a modified pellet (which will be discussed later) to the secondary crucible.

The primary crucible (40) is made of platinum or platinum rhodium. The primary crucible (40) is integrally composed of a seed pipe (41), a funnel-shaped portion (42), and a cylindrical main body (43) which are listed in order of position from low to high.

The secondary crucible (50) is composed of an inverted-cone-shaped platinum inner container (52) having an overflow hole (51) in the vicinity of an open end and a platinum outer container (54) which is a bottomless cylindrical body having a funnel-shaped guide portion (53) in a lower portion, and which supports the inner container



(52) as shown in the figure, and an alumina protection cylinder (55) enclosing the outer container (54). One end of the alumina feeding cylinder is coupled to a material pellet feeder or a modified-pellet feeder (not shown), and the other end is fixedly positioned in the primary crucible (40) so that the other end faces a maximum-temperature region of the electric furnace. A cylindrical upper end (56) of the outer case of the secondary crucible (50) narrows to a small diameter, and is engaged with the lower end of the feeding cylinder (60). As a result, the secondary crucible (50) is fixed in the maximum-temperature region of the electric furnace, independently from the main crucible.

When a Mn-Zn ferrite single crystal ~~single-crystal ferrite~~ is manufactured by using the crucibles of the above structures, first, a tip end of the seed pipe (41) is charged with a Mn-Zn ferrite single-crystal having a desired crystal orientation, and at the same time, the primary crucible (40) of which the cylindrical main body has a diameter of 70 mm and a length of 225 mm, is charged with 1,200 gram of a pellet-like material consisting of 51.1 ~~5.11~~ mol% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 17.7 mol% of  $\text{ZnO}$ , and 31.2 mol% of  $\text{MnO}$ . After the material is fully melted through the maximum-temperature region of the core tube, the primary

crucible (40) is moved downward toward a low-temperature-gradient side at a low speed (1 - 5 mm/hour).

At the same time, a total of 1,800 gram of material pellets (80) are dropped into the secondary crucible (50) at a rate of 20 gram per hour. When a small amount of material is originally charged into the secondary crucible (50), and a level of a melted material is a little below the overflow hole (51) of the inner container (52), even if thereafter, an additional pellet is fed and dropped along the feeding cylinder (60), there is no possibility that the additional pellet comes into direct contact with an inner wall of the inner container (52) per se or the outer container (52), thus scraping away and scattering a platinum fine powder. The additional material melted in the inner container (52) overflows from the overflow hole (51), and flows along the inner wall of the outer container (54), and drops into a substantially center portion of the melted material (70) in the primary crucible (40) through the funnel-shaped guide portion (53). As the primary crucible (40) is lowered, and an upper portion of the seed pipe (41) reaches a low-temperature region, a single crystal is continuously grown after the crystal seed. Since additional pellets are fed, the amount of an

uncrystallized melted liquid material in the primary crucible remains constant.

Further, when a ZnO component is excessively evaporated in a single-crystal growing process, a modified pellet having a larger amount of a ZnO component is mixed and added into a melted material so as to increase the ZnO component and to supplement the evaporated component.

Since the melted material becomes appropriately uniform because of the ripple of the dropped melted material, and at the same time, the evaporated ZnO component is supplemented, a composition of the melted liquid material remains uniform over time. Accordingly, the grown single crystal has no segregation, and a compositional ratio of the single crystal does not fluctuate.

#### (G) Advantageous Results of the Invention

According to the present invention, it becomes possible not only to manufacture a pure single crystal free of contamination by platinum which is a material for the crucible, but also to manufacture a uniform single-crystal rod free of segregation. In addition, when the modified pellet is used, compositional uniformity can be substantially improved as shown by a solid line in Fig. 2 which is a composition diagram as compared with a

conventional example (a dotted line).

#### 4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figs. 1 and 2 are related to the present invention. Fig. 1 is a perspective view of a main part of an apparatus. Fig. 2 is a composition diagram.

Figs. 3 and 4 are related to a conventional example. Fig. 3 is a longitudinal sectional view of a main part of a crucible. Fig. 4 is a longitudinal sectional view of a main part of a crucible.

- (1) Core Tube
- (40) Primary Crucible
- (41) Seed Pipe Portion
- (42) Funnel-shaped Portion
- (43) Cylindrical Main Body
- (50) Secondary Crucible
- (52) Inner Container
- (54) Outer Container
- (30) Crucible Receiving Tool
- (80) Material Pellet

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-191488

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月21日

// C 30 B 11/08  
C 30 B 29/248518-4G  
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 単結晶製造装置

⑮ 特 願 昭61-32399

⑯ 出 願 昭61(1986)2月17日

⑰ 発 明 者	玉 田 稔 一	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	串 田 敏	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社	守口市京阪本通2丁目18番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣	外1名	

## 明 細 書

1. 発明の名称 単結晶製造装置

2. 特許請求の範囲

(1) 加熱炉中を温度勾配の低い方に向つて移送され、収容する熔融原料の単結晶化を計る主増埴中に、熔融原料溜を有する副増埴を配置し、前記主増埴中に前記副増埴で熔融した原料を添加し得る様に構成した単結晶製造装置。

(2) 上記副増埴をオーパフロー孔を備える内容器と無底の外容器で構成した特許請求の範囲第1項記載の単結晶製造装置。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明はブリッジマン法による単結晶製造装置に係り、特にVTR、電子カメラ、フロッピディスク装置等の磁気ヘッド材料に用いられるMn-Zn(マンガン-亜鉛)フェライト単結晶等の製造に適した単結晶製造装置に関するものである。

(ロ) 従来の技術

この種の単結晶は、通常雑誌「工業材料」第3

2巻第4号、第47頁乃至第51頁、「フェライト単結晶の応用と特性」の項、特に第49頁「ブリッジマン法」の項に説明されている如き方法によつて製造されることが多い。

このブリッジマン法は所定の温度分布を有する炉内で原料となる焼結物質を仕込んだ増埴を所定の緩やかな速度で移送させ、増埴内の種子結晶を育成させるものであるが、炉内の温度分布に滑らかさがないと希望する結晶方位を有する単結晶を均一に製造することが難しいとされている。炉内で増埴を移送させるための増埴の支持方法は、炉の下部から耐熱性の再結晶アルミナ管(増埴受け具)を炉内に挿入しその上に白金又は白金ロジウム製の増埴を置いて支持する方法、或は炉の上部から増埴に白金ロジウムの吊線をつけて上部から炉内に吊す方法が用いられている。

しかし、積産性、単結晶の均質性の点からは、原料添加方式の採用が容易な前者の方法が秀れている。

以下前者の方法による単結晶製造装置の炉芯部

分の構成につき第3図を参照し乍ら説明する。

図において、(1)はアルミナ製の炉芯管、(2)はこの炉芯管内で上下する白金製の坩堝、(3)は坩堝受け具である。前記坩堝(2)は下部が漏斗状に絞り込まれている円筒で構成されており、下端にさらに種子結晶を入れる有底の種パイプ(7)を備えている。前記坩堝受け具(3)は再結晶アルミナ製の筒体であり、頭部(3A)の内径(8)を坩堝(2)の外径(2)に比べて小さく構成されていて、坩堝の下部(2A)を図示の如く筒体内に収容保持するようにしている。この坩堝受け具(3)の下部は基台(4)に支持されており、この基台(4)は駆動機構(11)によつて坩堝受け具(3)ひいては坩堝(2)を炉芯管(1)内で上下動させる。

ブリッジマン法において、炉芯管(1)内に外部気流を付与しない場合には特に大容量の電気炉を使用すると、坩堝表面の温度分布が滑らかになるので、育成される単結晶の結晶方向を定める確率は小さく望ましいのであるが、 $Mn-Zn$ フェライト単結晶を育成させる場合には酸素分圧が低下するので一定の組成比のものを安定に製造すること

の下端に固定し、副坩堝中に投入されるペレット(9)を予め溶融した後主坩堝(2)に供給する様にしている。この装置で副坩堝(4)中に投入されたペレット(9)は、副坩堝(4)中のペレット受枠(10)上に一時的に保持され、炉熱で溶解される。溶融原料は透孔(12)及び漏斗状の案内筒(13)を経て主坩堝(2)中の溶融原料中に滴下され未結晶原料の量を略一定に保つ。

この様な原料添加方式による装置では、単結晶(2)の偏析、即ち $ZnO$ 、 $Mn_2O_3$ 等組成物の比重或は蒸発量の相違による時間的局部的成分変化に起因する結晶成分の偏り、或は双晶の発生を防止することが出来る。

しかし乍ら、第4図の如き装置では、供給された原料ペレット(9)が副坩堝(4)中に落下し、受枠(10)に衝突する際に、ペレット受枠(10)をごく微量ではあるが削り取り、白金粉を溶融原料と共に主坩堝(2)中の溶融原料中に混入してしまふ。

単結晶(2)中に混入された白金微粉末は結晶棒をウェーハ状にカットし、鏡面加工する段階でウェ

ーハに欠点がある。そこで、従来例では炉芯管(1)の下方から矢印×で示す如く酸素ガスを付与して組成比の安定なフェライトを得るようにしている。

この様な装置を基本とした原料添加方式の「ブリッジマン炉」の概要については、FERRITES : Proceeding of the International Conference, September-October 1980, JAPAN 第722頁乃至725頁「Composition-Controlled Bridgman Growth of  $MnZn$  Ferrite Single Crystals」(「マンガン・亜鉛単結晶フェライトの成分制御によるブリッジマン成長」)中に記載されている。

この文献中、第1図(723頁)には、原料添加方式のブリッジマン法単結晶製造炉の概略図が示されている。この図及び説明では主坩堝中の原料添加装置の構造は全く示されてはいないが、発明者等は通常第4図に要部縦断面図を示す如き装置を採用していた。

この装置では副坩堝(4)を原料ペレット供給筒(14)

ーハや鏡面加工ブロックの表面から脱落し、ウェーハや鏡面加工ブロック上に傷を残し、或は加工したヘッドギャップ部にとどまる等して、磁気ヘッドの性能低下の原因となる。

#### (イ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は上述の点に鑑み、坩堝構成材料(白金)の単結晶への混入のおそれがなく、安定した性能を保証し得る単結晶フェライトを製造する装置を提供するものである。

#### (ロ) 問題点を解決するための手段

加熱炉中を温度勾配の低い方に向つて移送されて、収容する溶融原料の単結晶化を計る主坩堝中に、溶融原料溜を有する副坩堝を配置し、前記主坩堝中に前記副坩堝で溶融した原料を添加し得る様に構成する。

#### (ハ) 作用

供給筒を経由して副坩堝中に落下する原料ペレットは、副坩堝の内容器中に溶けて溜っている溶融原料上に落ち吸収されるので、直接副坩堝のどの部分にも当たらないから、衝撃で白金微粉末が削



りとられることがなく、又主坩堝には副坩堝中で十分熔融した原料が、オーバフロー孔から供給されるので、熔融原料が主坩堝中の未結晶原料上に滴下した際大きな波紋を生じることがなく且つ馴みがいので、偏析が無く白金等の混入のない純粋な単結晶を成長させることが出来る。

#### (ハ) 実施例

以下、本発明装置の要部縦断面図を示す第1図を参照し乍ら、一実施例について説明する。この図には炉芯管(第3図(1))中に配置される単結晶育成装置の要部、即ち、坩堝受具(2)で支持される主坩堝(4)と、この主坩堝中に中吊状態で固定される副坩堝(5)及びこの副坩堝に対して原料ペレット及び或は改質ペレット(後述)を供給する供給筒(6)の縦断面図のみを示している。

前記主坩堝(4)は白金、若しくは白金ロジウム製で、下方から順に種パイプ(4a)、漏斗状部(4b)及び筒状本体(4c)を備える一体構造体として構成される。

副坩堝(5)は開口端部の近傍にオーバフロー孔(5a)を設けた逆円錐筒状の白金製内容器(5b)と、下方に

度領域を経て十分に熔融せしめた後に、低温度勾配の方向に向つて主坩堝(4)を低速(1~5%/時)で下降させる。

同時に一時間に20g<sup>の</sup>割合で計1800gの原料ペレット(6a)を副坩堝(5)中に投下してゆく。当初副坩堝(5)中に少量の原料を入れておき、熔融原料が、内容器(5b)のオーバフロー孔(5a)よりも少し下まで滴されている様にしておくと、以後添加ペレットが供給筒(6)をつたつて供給落下して来ても直接内容器(5b)自身或は外容器(5c)の内壁に当り、白金微粉末を削りとり飛散させることはない。内容器(5b)中で熔融した添加原料はオーバフロー孔(5a)から溢れ出て外容器(5c)の内壁を伝い、漏斗状案内部(5d)を経て主坩堝(4)の熔融原料(4d)の略中央に滴下する。上記主坩堝(4)の下降に伴い、種パイプ(4a)の上部が低温度領域に達すると、結晶種につづいて単結晶が順次成長してゆくが、添加ペレットの補充により主坩堝中の未結晶の原料熔融液の量は均一となる。

更に単結晶の育成工程においてZnO成分の蒸

溜斗状案内部(5d)を備える無底の円筒体で構成され、前記内容器(5b)を図示の如く支持する白金製外容器(5c)及びこの外容器(5c)を包囲するアルミナ製保護筒(5e)で構成されている。アルミナ製の前記供給筒(6)の一端は、原料ペレット或は改質ペレットフィーダ(図示せず)に連結されており、他端は上記主坩堝(4)中において電気炉の最高温度領域に臨む様に配置し固定される。上記副坩堝(5)の外容器(5c)の筒部上端(5f)は径小に絞り込まれており、前記供給筒(6)の下端に嵌合される。その結果副坩堝(5)は主坩堝(4)とは独立して電気炉中の最高温度領域に固定される。

上述の構成の坩堝を使用し、Mn-Zn単結晶フェライトを製造するに当つては、まず種パイプ(4a)の先端にMnZnフェライトの所望の結晶方向を持つ単結晶フェライトを充填すると共に筒状本体の径が70%、長さ225%の主坩堝(4)にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.11モル% : ZnO、17.7モル% : MnO、31.2モル%なる組成のペレット状の原材料1200gを充填し、原材料を炉芯管中の最高温

度が著しい場合にはZnO成分のより多い改質ペレットを混入添加し滴下改質材熔融液中のZnO成分を増加し蒸発成分の補充、補充を行う。

熔融原料は滴下熔融原料の波紋によつて適度に均質化され、同時に蒸発してゆくZnO成分は補充されるので、経時的にも原材料熔融液の組成は均一に保たれるから育成される単結晶中に偏析や組成比の変動を生じることがない。

#### (ニ) 効果

本発明に依れば、坩堝素材である白金の混入のない純粋な単結晶を製造することが出来るばかりでなく偏析のない均質な単結晶棒を製造することが出来る。又改質ペレット<sup>を</sup>併用した例では、第2図の組成図中に実線で示す如く、組成の斑を従来例(点線)に比して大巾に改善し得る。

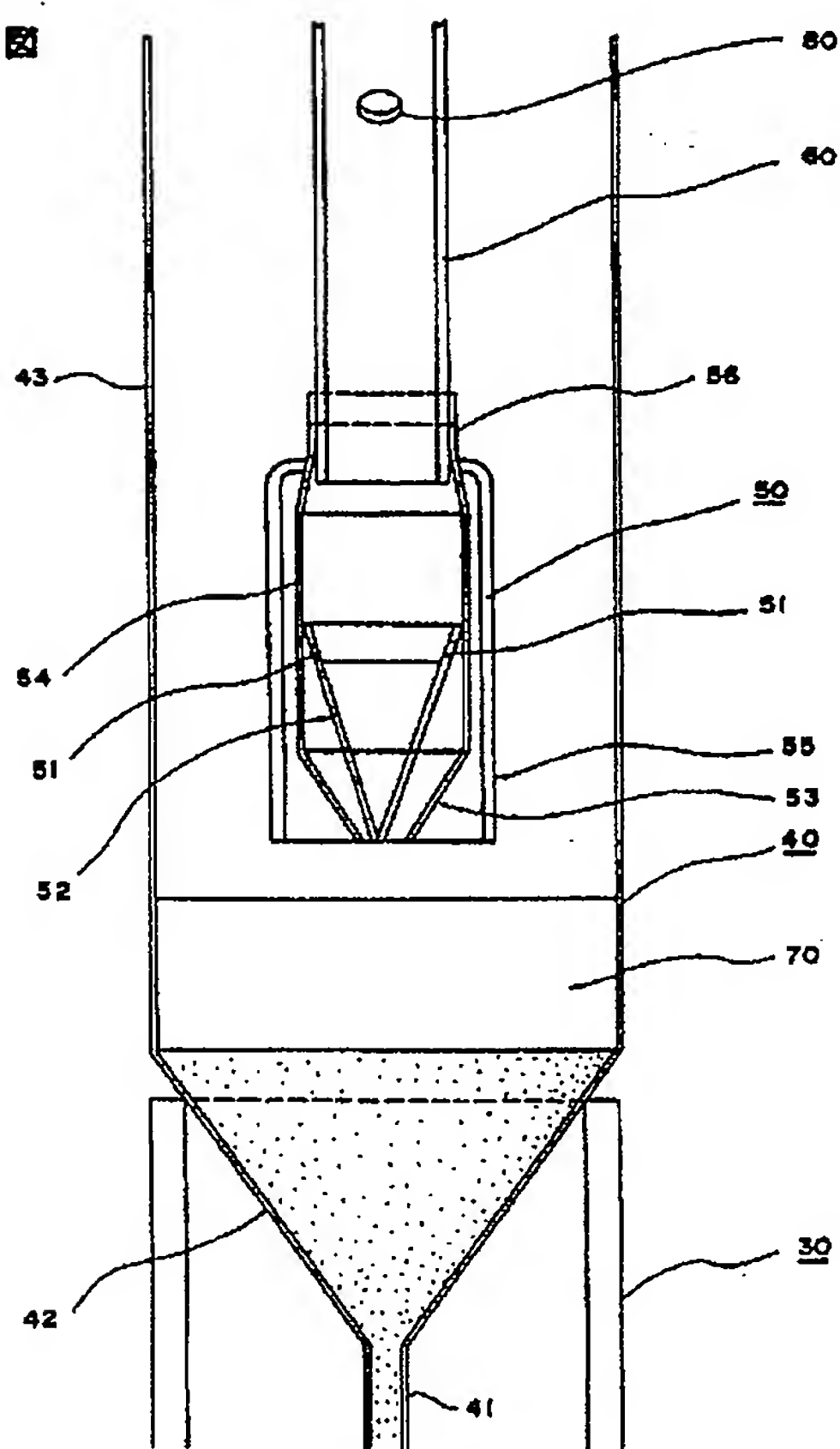
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明に係り、第1図は装置の要部斜視図、第2図は組成図である。第3図及び第4図は従来例に係り、第3図は坩堝の要部縦断面図、第4図は坩堝の要部縦断面図である。

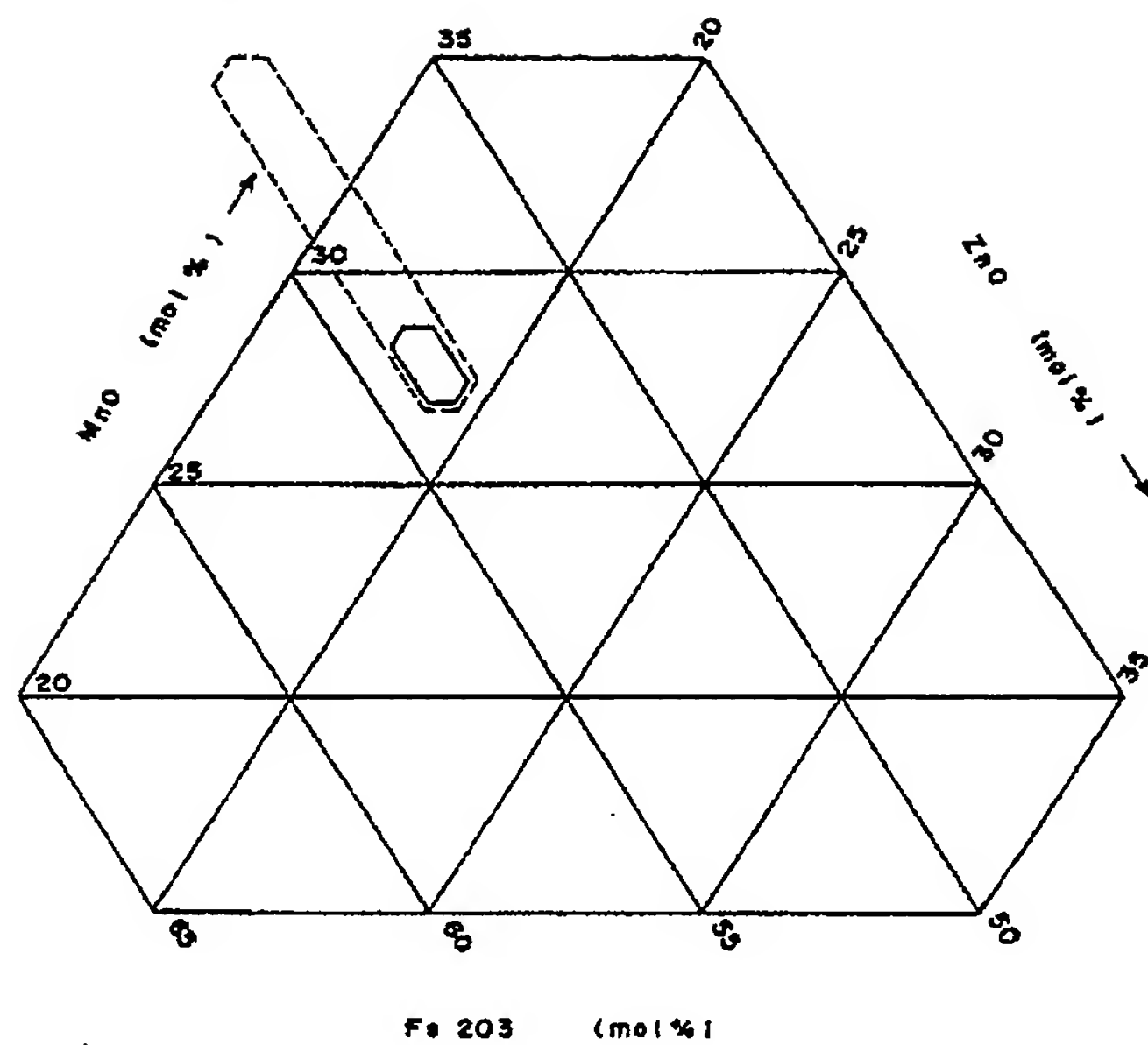
(1)炉芯管、(40)主坩堝、(41)傾パイプ部、(42)漏斗状部、(43)筒状本体、(50)副坩堝、(51)内容器、(52)外容器、(53)坩堝受具、(54)原料ペレット。

出願人 三洋電機株式会社  
代理人 弁理士 佐野 静夫

第1図

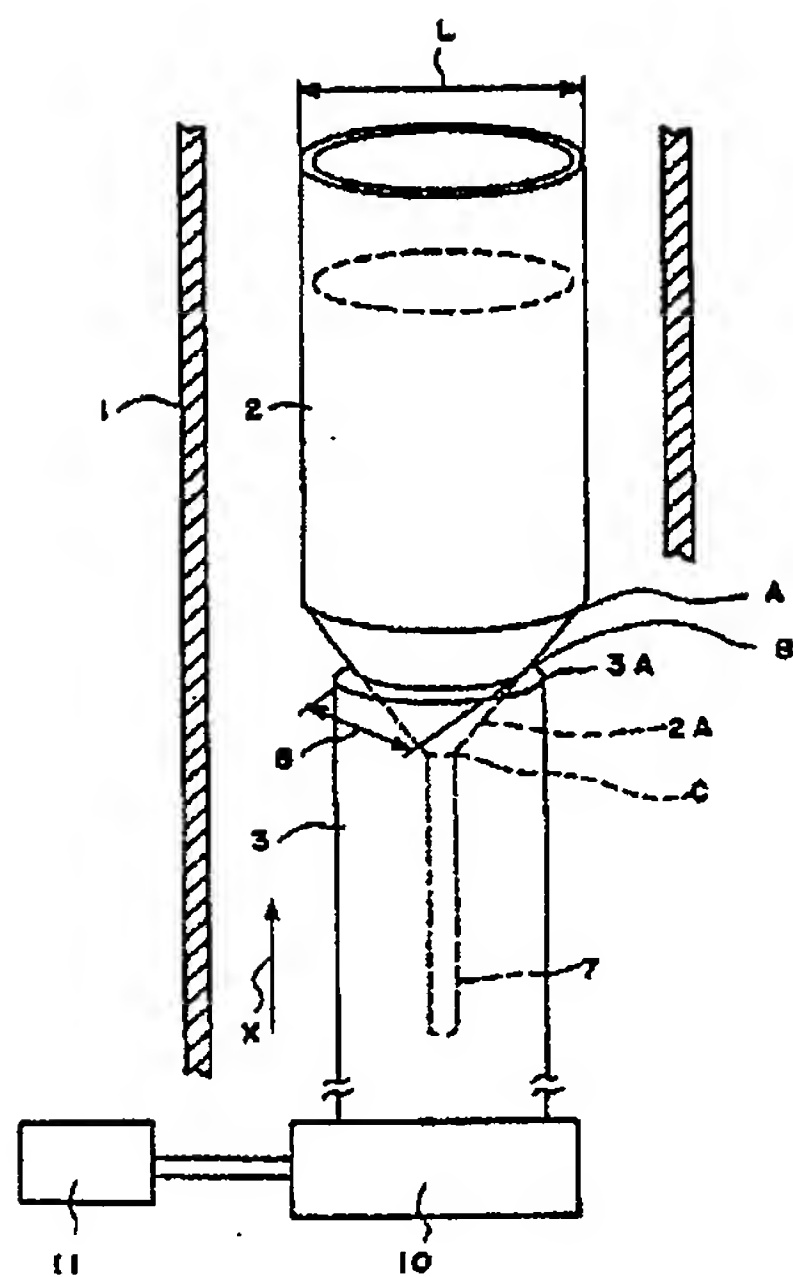


第2図

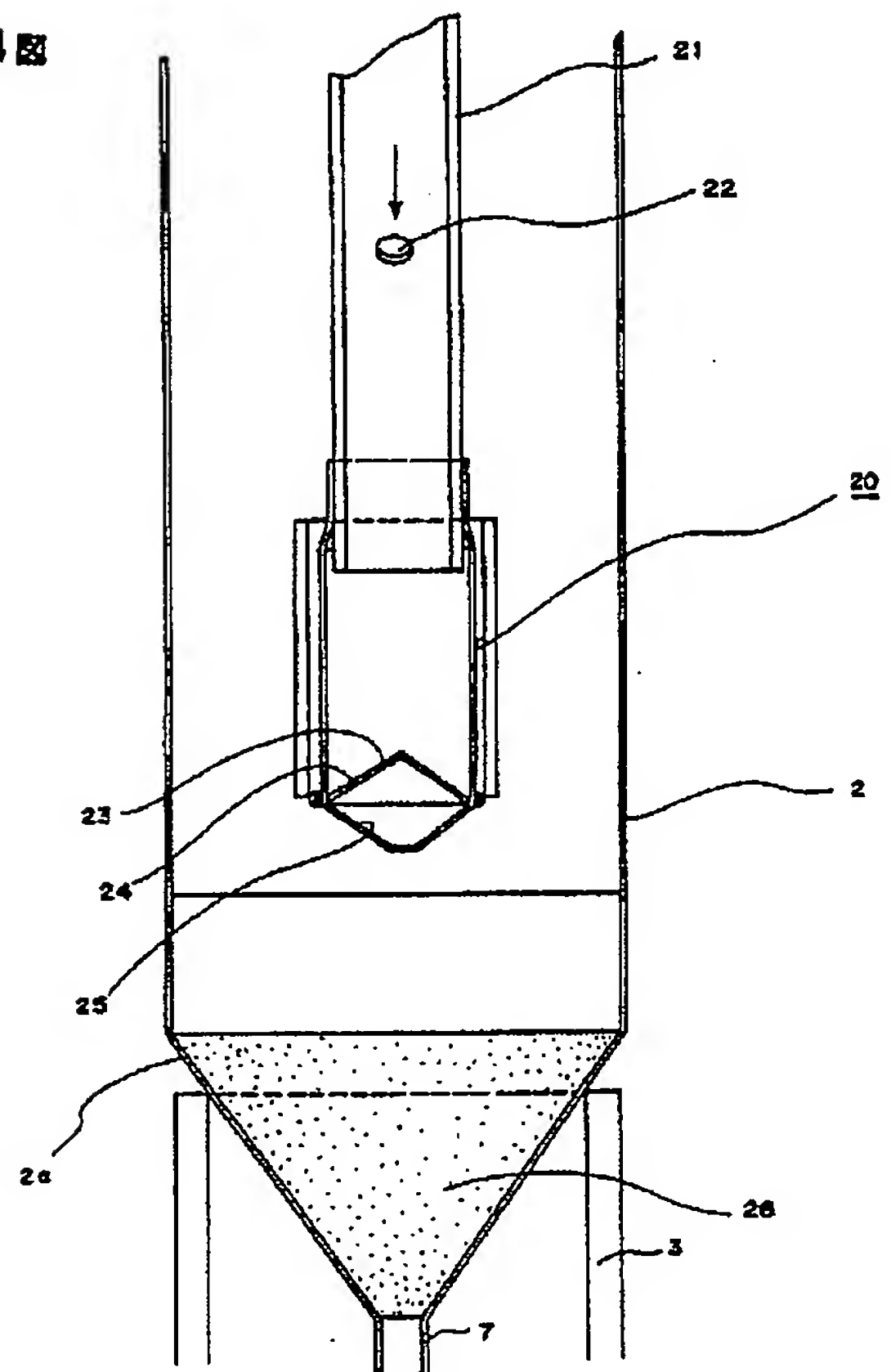




第3図



第4図



手続補正書（自発）

昭和61年5月15日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第32399号

## 2. 発明の名称

単結晶製造装置

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (188) 三洋電機株式会社

## 4. 代理人

住所 守口市京阪本通2丁目18番地

三洋電機株式会社内

氏名 弁理士(8550) 佐野 静 夫

連絡先：電話(東京) 835-1111 特許センター駐在 中川

## 5. 補正の対象

○ 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

○ 明細書第5頁第10行目中、「即ち  $ZnO$ 、 $Mn_2O_3$  等」を「即ち、 $ZnO$ 、 $MnO$ 、 $Fe_2O_3$  等」と訂正する。○ 同第8頁第13行目中、「 $Mn-Zn$  単結晶フェライト」を「 $Mn-Zn$  フェライト単結晶」と訂正する。○ 同第8頁第17～第18行目中、「 $Fe_2O_3$  5.11 モル%」を「 $Fe_2O_3$  51.1 モル%」と訂正する。

以上

